

10/501288

Rec'd PCT/PTO 12 JUL 2004

PCT/JP03/15354 #2

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月 5日

REC'D 19 FEB 2004

出願番号
Application Number: 特願2002-353831

WIPO

PCT

[ST. 10/C]: [JP2002-353831]

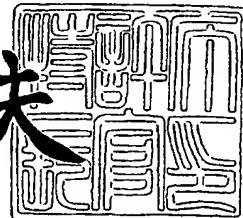
出願人
Applicant(s): 横浜ゴム株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 1025023
【提出日】 平成14年12月 5日
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 C08C 19/00
【発明の名称】 ポリマーの変性方法
【請求項の数】 4
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚
製造所内
【氏名】 尾ノ井 秀一
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚
製造所内
【氏名】 川面 哲司
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚
製造所内
【氏名】 知野 圭介
【特許出願人】
【識別番号】 000006714
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社
【代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100105706

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 浩二

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9801418

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリマーの変性方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリマーに炭素ラジカルを発生させた後、又は発生させながら、酸素存在下において常温で安定に存在するフリーラジカルを分子中に有する化合物とポリマーとを反応させることによって、ポリマー中に前記フリーラジカルを有する化合物に由来する有機基を導入することを特徴とするポリマーの変性方法。

【請求項 2】 前記酸素存在下において常温で安定に存在するフリーラジカルを分子中に有する化合物がニトロキシド、ヒドラジルラジカル、アリロキシラジカル及びトリチルラジカルからなる群から選ばれた少なくとも 1 種のフリーラジカルを分子中に有する化合物である請求項 1 に記載のポリマーの変性方法。

【請求項 3】 前記ポリマーに炭素ラジカルを発生させる手段が、ラジカル開始剤、電子線、光及び放射線より選ばれる少なくとも 1 種の手段である請求項 1 又は 2 に記載のポリマーの変性方法。

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の変性方法により得られる変性ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリマーの変性方法に関し、更に詳しくはポリマーに酸素存在下に常温で安定に存在するフリーラジカル（以下、安定フリーラジカルという）を分子中に有する化合物を反応させてポリマーを変性する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば特許文献 1 に記載されているように、TEMPO（即ち、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル）などの安定フリーラジカルをゴムに配合してゴム組成物の物性、特に加工性や耐摩耗性などの物性を改善することが提案されている。また、特許文献 2 には、TEMPO誘導体をポリマ

一中に含有させることによりポリマーの老化を防ぐことが開示されている。しかしながら、ゴムなどのポリマーに積極的に炭素ラジカルを発生させることによりこの安定フリーラジカルを分子中に有する化合物を用いてポリマーを変性することに関する文献はみあたらない。

【0003】

【特許文献1】

特開平10-182881号公報

【特許文献2】

特開平8-239510号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明はエラストマーなどのポリマーを変性してポリマーの接着性や加工性を改良することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明に従えば、ポリマーに炭素ラジカルを発生させた後、又は発生させながら、安定フリーラジカルを分子中に有する化合物とポリマーとを反応させることによって、ポリマー中に前記フリーラジカルを有する化合物に由来する有機基を導入するポリマーの変性方法が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】

TEMPOなどの安定フリーラジカルを有する化合物は光、熱又は機械的にゴムが切断されて発生したラジカルを速やかにトラップする。しかし、エラストマーの分子中に官能基を導入しようとした場合にはTEMPOなどの安定フリーラジカルを有する化合物のみではエラストマーを十分に変性することはできないので、本発明は、ポリマー分子鎖上に積極的に炭素ラジカルを発生させることによりエラストマー分子中に所望の官能基を導入することに成功し、本発明をするに至った。

【0007】

本発明に従って変性することができるポリマーとしては、例えば天然ゴム (N R)、ポリイソプレンゴム (I R)、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (S B R)、各種ポリブタジエンゴム (B R)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム (N B R)、ブチルゴム (I I R)、クロロプレンゴム (C R) などのジエン系ゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム (E P M, E P D M)、クロロスルホン化ポリエチレン (C S M)、エピクロロヒドリンゴム (C O, E C O)、アクリルゴム (A C M, A N M)、多硫化ゴム (O T) などのオレフィン系ゴムが例示される。熱可塑性エラストマーとしてはポリスチレン系T P E (S B S, S I S, S E B S)、ポリオレフィン系T P E、ポリ塩化ビニル系T P E、ポリウレタン系T P E、ポリエステル系T P E、ポリウレタン系T P E、ポリアミド系T P E などが例示される。ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン (P E)、ポリプロピレン (P P)、ポリビニルクロライド (P V C)、塩素化ポリマー (C P E, C P P)、ポリスチレン (P S)、スチレン-アクリロニトリル共重合体 (S A N)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン (A B S)、ポリアミド (P A)、アセタール樹脂 (P O M)、ポロフェニレンオキシド (P P O)、ポリエステル、ポリカーボネート (P C)、ポリスルファン、ポリケトン、ポリアクリロニトリル (P A N)、ポリイミド (P I)、液晶ポリマー (L C P) などが挙げられる。

【0008】

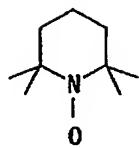
本発明において使用することができる通常安定に存在するラジカルを分子内に含む化合物としては、以下の化合物を例示することができる。

【0009】

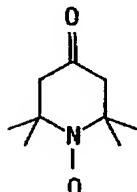
ニトロキシドラジカル

【0010】

【化1】



2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(TEMPO)

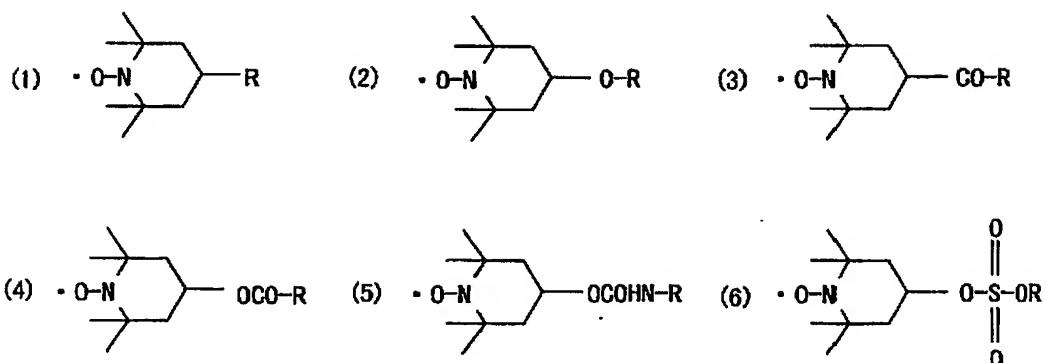


4-オキソTEMPO

【0011】

【化2】

一般式

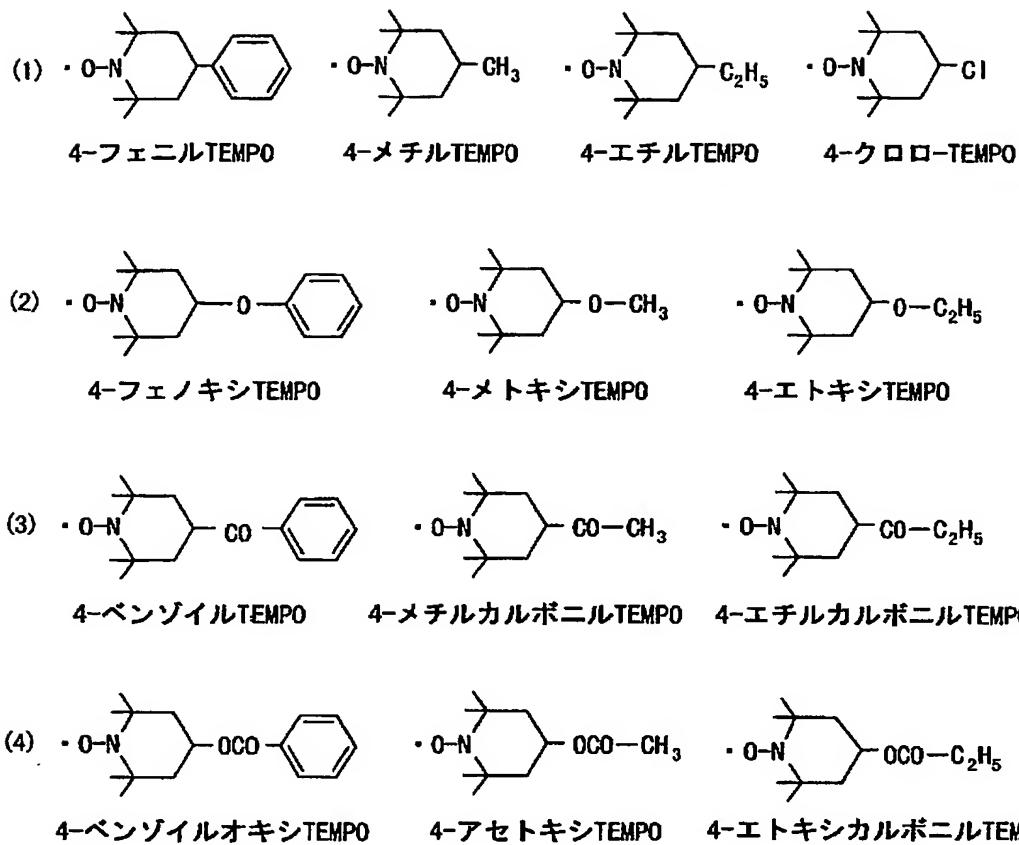


【0012】

(上記式(1)～(6)において、Rは炭素数1～30のアルキル基、アリル基、アミノ基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、チオール基、ビニル基、エポキシ基、チイラン基、カルボキシル基、カルボニル基含有基（例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタン酸、無水フタル酸などの環状酸無水物）、アミド基、エステル基、イミド基、ニトリル基、チオシアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、シリル基、アルコキシシリル基、ニトロ基などの官能基を含む有機基を示す。）

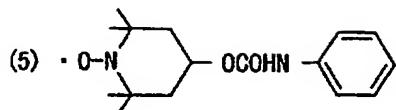
【0013】

【化3】

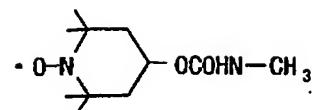


【0014】

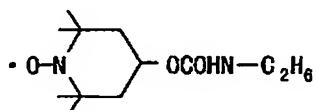
【化4】



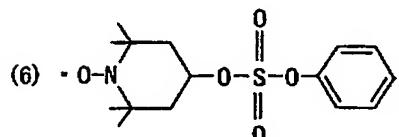
4-(N-フェニルカルバモイルオキシ)TEMPO



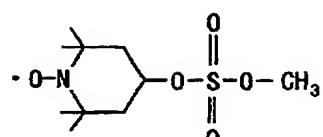
4-(N-メチルカルバモイルオキシ)TEMPO



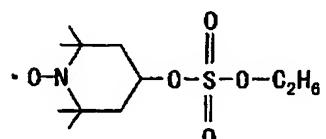
4-(N-エチルカルバモイルオキシ)TEMPO



フェニル(4-TEMPO)サルフェイト



メチル(4-TEMPO)サルフェイト



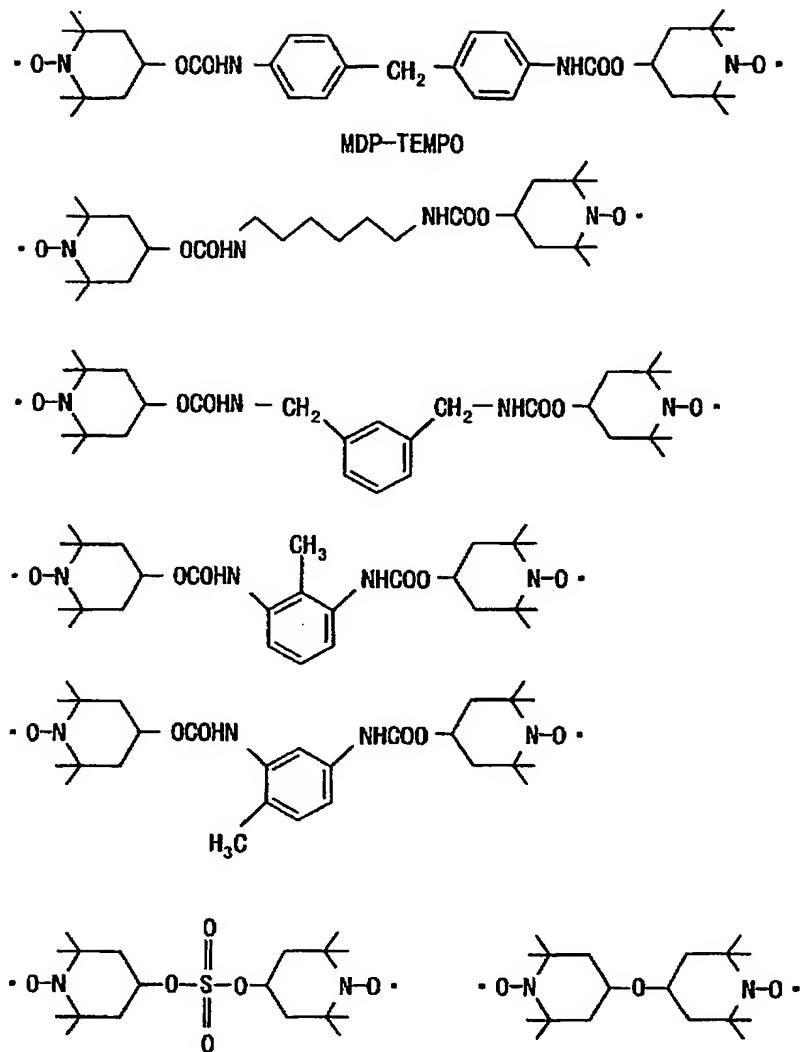
エチル(4-TEMPO)サルフェイト

【0015】

その他の例をあげれば以下の通りである。

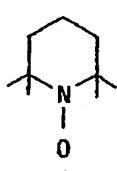
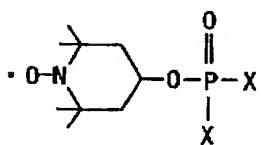
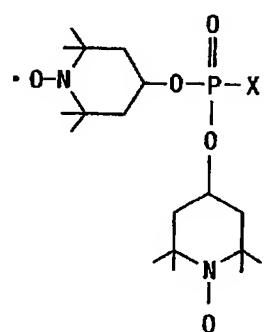
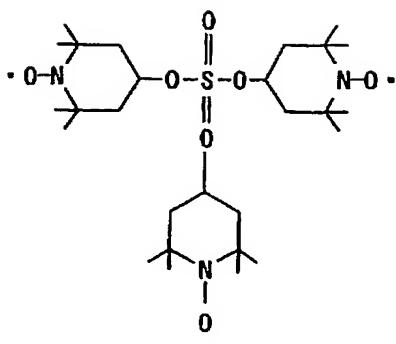
【0016】

【化5】

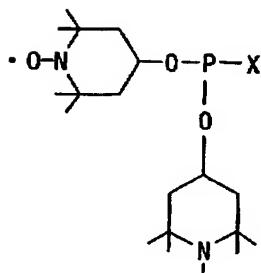
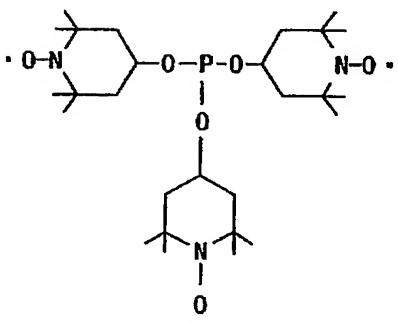


【0017】

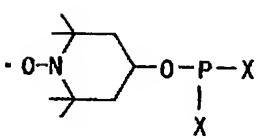
【化6】

2,2,6,6-
-1-イルオキシ

X ; Br又はCl



X ; Br又はCl

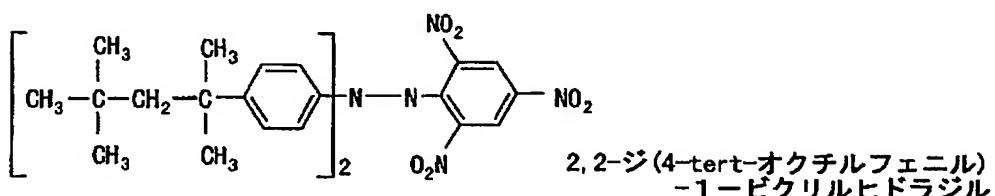
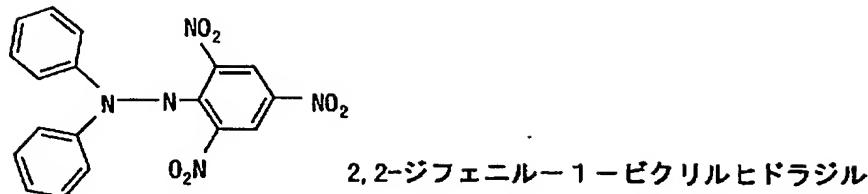


【0018】

ヒドラジルラジカル

【0019】

【化7】

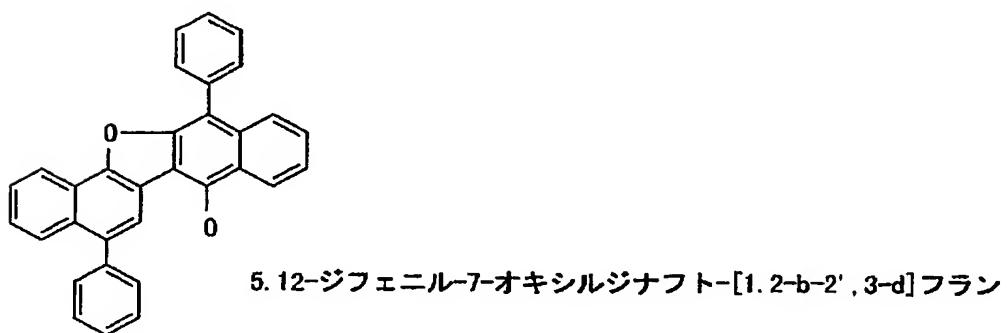
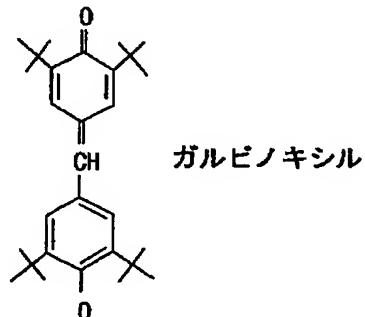
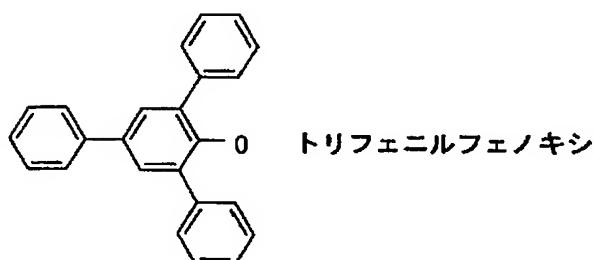


【0020】

アリロキシラジカル

【0021】

【化8】

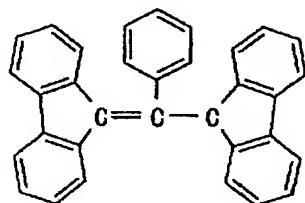
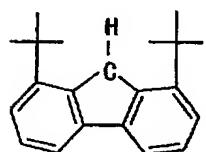
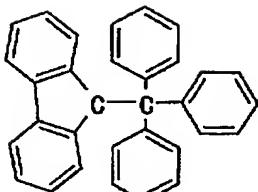
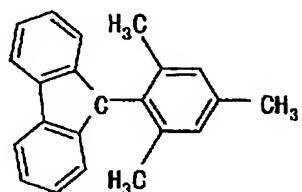


【0022】

トリチルラジカル

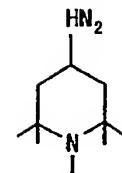
【0023】

【化9】

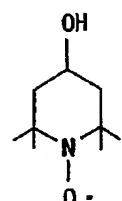
 α, γ -ビスジフェニレン- β -フェニルアリル

【0024】

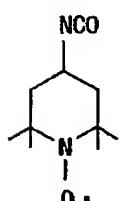
【化10】



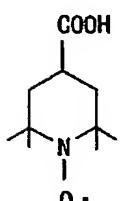
4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルオキシ-TEMPO



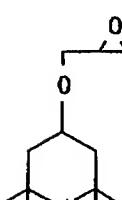
4-ヒドロキシ-TEMPO



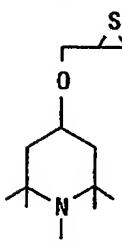
4-イソシアナート-TEMPO



4-カルボキシル-TEMPO



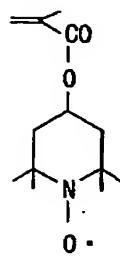
4-TEMPO-グリシジルエーテル



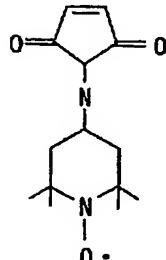
4-TEMPO-チオグリシジルエーテル

【0025】

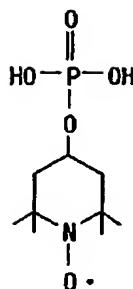
【化11】



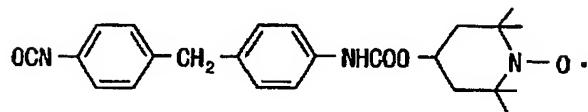
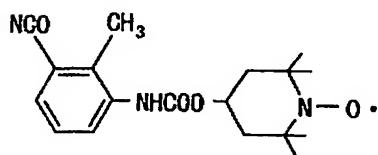
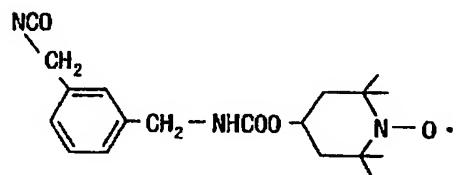
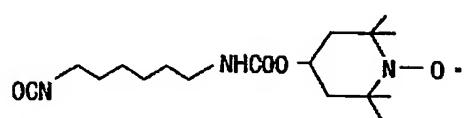
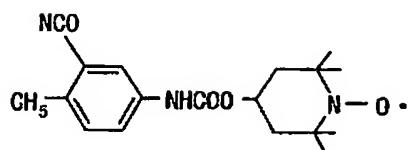
4-メタクリレート-TEMPO



4-マレイミド-TEMPO

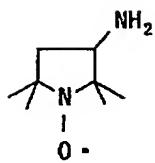


4-ホスホノキシ-TEMPO

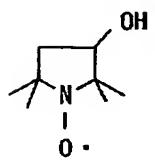


【0026】

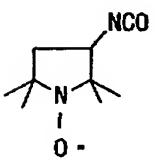
【化12】



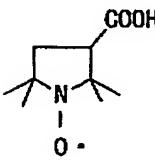
3-アミノ-2,2,5,5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ
(3-アミノ-PROXYL)



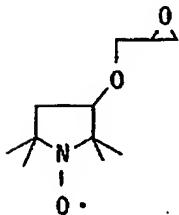
3-ヒドロキシ-PROXYL



3-イソシアナト-PROXYL



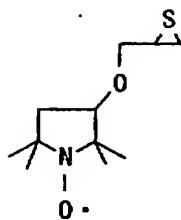
3-カルボキシル-PROXYL



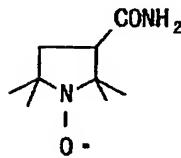
3-PROXYL-グリシジルエーテル

【0027】

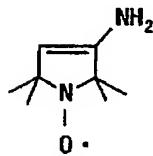
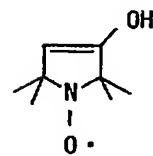
【化13】



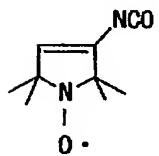
3-PROXYL-チオグリシジルエーテル



3-カルバモイル-PROXYL

3-アミノ-2,2,5,5-テトラメチル-3-ピロリン-1-オキシ
(3-アミノ-PRYXYL)

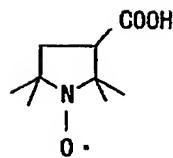
3-ヒドロキシ-PRYXYL



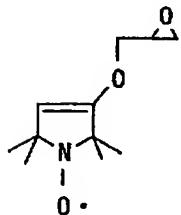
3-イソシアナート-PRYXYL

【0028】

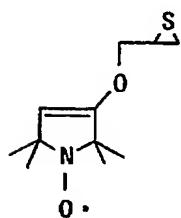
【化14】



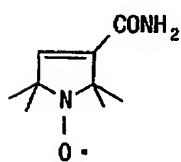
3-カルボキシ-PRYXYL



3-PRYXYL-グリシジルエーテル

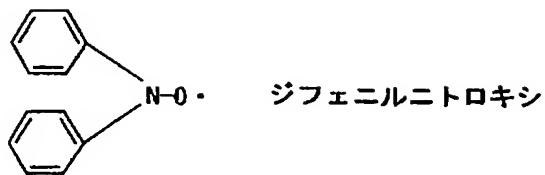


3-PRYXYL-チオグリシジルエーテル

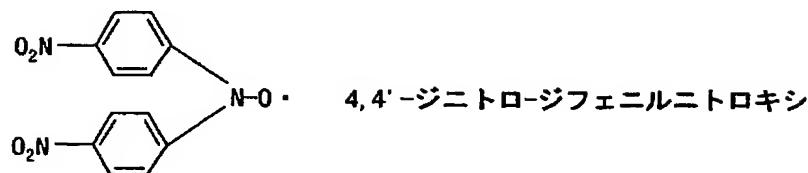
3-カルバモイル-2,2,5,5-テトラメチル
-3-ピロリン-1-イルオキシ
(3-カルバモイル-PRYXYL)

【0029】

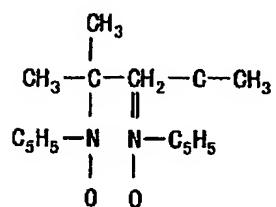
【化15】



ジフェニルニトロキシ



4,4'-ジニトロ-ジフェニルニトロキシ



パンフィールドケニヨンのラジカル



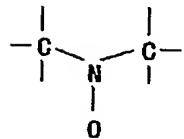
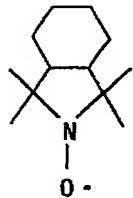
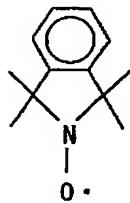
フェルミ塩



ポリフィレキシド

【0030】

【化16】



【0031】

前記ポリマーに炭素ラジカルを発生させる手段としては、ラジカル開始剤を反応系に添加する方法、電子線、光、熱及び放射線を反応系に適用する方法などが挙げられる。ラジカル開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキサイド (BPO)、t-ブチルパーオキシベンゾエート (Z)、ジクミルパーオキサイド (DCP)、t-ブチルクミルパーオキサイド (C)、t-ブチルパーオキサイド (D)、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-t-ブチルパーオキシヘキサン (2, 5-B)、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-t-ブチルパーオキシ-3-ヘキシン (Hexyne-3)、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド (DC-BPO)、ジ-t-ブチルパーオキシジイソプロピルベンゼン (P)、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン (3M)、n-ブチル=4, 4-ビス (t-ブチルパーオキシ) バレレート、2, 2-ビス (t-ブチルパーオキシ) ブタンなどの有機過酸化物、及びアゾジカルボンアミド (ADCA)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン) ジハイドロクロライド、ジメチル2, 2

、 -アゾビス(イソブチレート)、アゾビス-シアン吉草酸(ACVA)、1,1' -アゾビス-(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)(ACHN)、2,2' -アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)(ADVN)、アゾビスマチルブチロニトリル(AMBN)、2,2' -アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのラジカル発生剤が挙げられる。これらはポリマーと前記のような安定フリーラジカルを有する化合物との反応系(混合系、接触系)に添加することによってポリマーに炭素ラジカルを発生させることができる。ラジカル開始剤の添加量はポリマー100重量部に対し、好ましくは0.1~6.0重量部、更に好ましくは0.2~3.0重量部である。

【0032】

本発明に従えば、ラジカル開始剤に代えて、或いはラジカル開始剤に加えて、電子線(例えば β 線)、光(例えばUV)、及び/又は放射線(例えば γ 線、X線)などによってポリマーに炭素ラジカルを発生させることができる。

【0033】

本発明に従って、ポリマーの変性によってポリマー中に導入される有機基としては、例えば炭素数1~30のアルキル基、アリル基、アミノ基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、チオール基、ビニル基、エポキシ基、チイラン基、カルボキシル基、カルボニル基含有基(例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタン酸、無水フタル酸などの環状酸無水物)、アミド基、エステル基、イミド基、ニトリル基、チオシアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、シリル基、アルコキシシリル基などが例示される。

【0034】

変性ポリマーに加えてジエン系ゴム、ポリオレフィン系ゴム、熱可塑性TPE、ポリオレフィンなどのポリマー、カーボンブラックやシリカやどの補強性充填剤、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑性剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で混練、加硫して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量も本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

【0035】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0036】

実施例1～2及び比較例1～3

【0037】

【表1】

表 I

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
IR	100	100	100	100	100
変性TEMPO	1	2	1	2	2
ラジカル開始剤	0.98	1.95	—	—	1.95
変性率 (wt%)	0.23	0.65	0	0	0

(注) IR : Nipol IR-2200 (日本ゼオン株式会社)
ラジカル開始剤 : パークミルD-40 (日本油脂株式会社)

【0038】

変性TEMPOの合成方法

アセトン50mlに溶かしたOH-TEMPO (旭電化工業株式会社製LA7RD) 50.0g (0.291mol)にトリレンジイソシアネート (住友バイエルウレタン株式会社製TDI) 50.68g を加え、室温で24時間攪拌し、イソシアネート含有率が11.96%であることを確認した (理論値12.13%)。アセトンを減圧留去後、乾燥して生成物を得た。

【0039】

ポリマーの変性方法

表Iに示す配合 (重量部) に従ってゴムと各配合剤をロールにて混合した。得られた混合物をシート状にし、150mm×150mm×2mmのモールドで、170

℃で10分間加熱処理し、変性ポリマーを得た。ただし、比較例3はゴムと各配合剤をロールにて混合したもので、加熱処理は施していない。

【0040】

変性率

まず、ゴムに対するTDI-TEMPOの変性率を求めるための検量線を作製した。IRゴムと変性TEMPOの比を変量した混合物を、それぞれトルエンに均一に溶解し、その混合物のIR分析を行った。検量線は変性TEMPOの1727cm⁻¹のピークに対するIRゴムの1376cm⁻¹のピーク比、及び変性TEMPOの1727cm⁻¹のピークに対するIRゴムの1448cm⁻¹のピーク比の、2つのピーク比を平均化し、検量線を作製した。同様に表Iで作製した変性ポリマーのピーク比を算出し、検量線により変性率を求めた。

【0041】

表Iにおいて、比較例1及び2はパーオキサイドを添加していないためゴムに十分な炭素ラジカルが発生できず、変性TEMPOによるゴムの変性ができない。比較例3ではパーオキサイドを添加しているが、加熱処理をしていないため、ゴムに十分な炭素ラジカルが発生できず、変性TEMPOによるゴムの変性ができない。実施例1及び2ではパーオキサイドを添加し、加熱処理を施しているので、ゴムに十分な炭素ラジカルが発生し、変性TEMPOによるゴムの変性が可能となった。

【0042】

実施例3～4及び比較例4～5

【0043】

【表2】

表11

	実施例3	実施例4	比較例4	比較例5
混合1				
配合(重量部)				
IR	100	100	—	—
変成TEMPO	1.2	2.4	—	—
ラジカル開始剤	0.98	1.95	—	—
NP	102.18	104.35	—	—
混合2				
NP	102.18	104.35	—	—
IR	—	—	100	100
変成TEMPO	—	—	1.2	2.4
ラジカル開始剤	—	—	0.98	1.95
カーボンブラック	60	60	60	60
亜鉛華	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1
老化防止剤	1	1	1	1
アロマオイル	5	5	5	5
硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5
加硫促進剤CZ	1	1	1	1
変性率(wt%)	0.35	0.51	0	0
接着試験				
引抜力(N)	75	87	12	14

(注)

IR : Nipol IR-2200 (日本ゼオン株式会社)
 ラジカル開始剤 : パークミルD-40 (日本油脂株式会社)
 カーボンブラック : HTC-100 (中部カーボン株式会社)
 ステアリン酸 : ビーズステアリン酸 (日本油脂株式会社)
 老化防止剤 : ノクラック224 (大内新興化学工業株式会社)
 アロマオイル : デゾレックス3号 (昭和シェル石油株式会社)
 硫黄 : 油処理硫黄 (株式会社軽井沢製錬所)
 加硫促進剤CZ : ノクセラーザ-G (大内新興化学工業株式会社)

【0044】

変性TEMPOの合成方法

アセトン50mlに溶かしたOH-TEMPO（旭電化工業株式会社製LA7RD）50.0g（0.291mol）にトリレンジイソシアネート（住友バイエルウレタン株式会社製TDI）50.68gを加え、室温で24時間攪拌し、イソシアネート含有率が11.96%であることを確認した（理論値12.13%）。アセトンを減圧留去後、乾燥して生成物を得た。

【0045】

実施例3～4及び比較例4～5の作製方法

表IIに示す配合（重量部）に従って、混合1では、80℃の温度に調整したバンバリーミキサーで混合し、140℃に到達したら放出し、マスターバッチを作製した。その後、混合2において、硫黄と促進剤を除く、60℃の温度に調整したバンバリーミキサーで5分間混合し、その後ロールにて硫黄と促進剤を添加し、未加硫ゴムを得た。

【0046】

接着試験サンプルの作製方法及び試験方法

ポリエスチル繊維の1種であるポリエチレンテレフタレート繊維（PET）からなる繊維コード（3300dtex）をエポキシ化合物（ジグリセロールトリグリシジルエーテル）2%水溶液に浸漬し、120℃で1分間乾燥し、ついで240℃で2分間熱処理した。このようにして処理したポリエスチル繊維コードを、未加硫ゴムに所定の長さで埋設し、150℃で30分間加硫し、接着試験サンプルを作製した。接着試験はJIS 1017 T-テスト法に準拠して、試料からコードを引き抜き、この時の引抜力を測定した。

【0047】

表IIに示すように、混合1で高い温度に調整したバンバリーミキサーで混合されたマスターバッチを用いたゴム組成物では変性TEMPOによる変性が確認された。このゴム組成物では糸との接着性が向上しているが、変性が確認されなかったゴム組成物については糸との接着性が向上しなかった。

【0048】

実施例5～6及び比較例6～7

【0049】

【表3】

表111

	実施例5	実施例6	比較例6	比較例7
<u>配合（重量部）</u>				
PP	100	100	100	100
変性TEMPO	1	2	1	2
DCP	0.5	1	—	—
変性率（重量%）	0.31	0.55	0	0

(注) PP : ポリプロピレン(住友化学株式会社)
DCP : ジクミルパーオキサイド(アルドリッヂケミカル社)

【0050】

変性TEMPOの合成方法

アセトン50mlに溶かしたOH-TEMPO(旭電化工業株式会社製LA7RD)50.0g(0.291mol)にトリレンジイソシアネート(住友バイエルウレタン株式会社製TDI)50.68gを加え、室温で24時間攪拌し、イソシアネート含有率が11.96%であることを確認した(理論値12.13%)。アセトンを減圧留去後、乾燥して生成物を得た。

【0051】

変性方法

PPと各配合剤を窒素置換したニーダーで、200℃で15分間混合し、変性ポリマーを得た。

【0052】

変性率

PPに対するTDI-TEMPOの変性率を求めるための検量線を作製した。PPと変性TEMPOの比を変量した混合物を、ニーダーで作製し、IR分析を行った。検量線は変性TEMPOの1727cm⁻¹のピークに対するPPの1376cm⁻¹のピーク比、及び変性TEMPOの1727cm⁻¹のピークに対するPPの1460cm⁻¹のピーク比の2つのピーク比を平均化し、検量線を作製した。同様

に表III で作製した変性ポリマーのピーク比を算出し、検量線により変性率を求めた。

【0053】

表III に示すように、実施例5及び6において、PPに変性TEMPO及びパーオキサイドを添加し、高温で混合しているものはポリマーの変性が確認された。比較例6及び7ではパーオキサイドが添加されていないため、PPの変性はできなかった。

【0054】

【発明の効果】

本発明に従えば、ポリマーの変性により、接着性及び、加工性が改善でき、タイヤ、コンベルト、ホースなどのゴム製品の他、プラスチック製品として有用に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エラストマーなどのポリマーを変性してポリマーの接着性や加工性を改善する。

【解決手段】 ポリマーに炭素ラジカルを発生させた後、又は発生させながら、酸素存在下において常温で安定に存在するフリーラジカルを分子中に有する化合物とポリマーとを反応させることによって、ポリマー中に前記フリーラジカルを有する化合物に由来する有機基を導入するポリマーの変性方法。

【選択図】 なし

特願 2002-353831

出願人履歴情報

識別番号 [000006714]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区新橋5丁目36番11号
氏名 横浜ゴム株式会社